6/9/1 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI (c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010734697

WPI Acc No: 1996-231652/199624

Related WPI Acc No: 1996-011816; 1996-231653; 1997-481401; 1997-481402;

1997-481403

XRAM Acc No: C96-073294

Alkali and boron oxide-rich glass fibre compsn. - has

bio-degradability, good moisture resistance and good processability.

Patent Assignee: GRUENZWEIG & HARTMANN AG (GRUZ)
Inventor: BATTIGELLI J; DE MERINGO A; FURTAK H

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No Kind Date Applicat No Kind Date Week
DE 4447576 Al 19960509 DE 4418726 A 19940528 199624 B

DE 4447576 A 19940528

Priority Applications (No Type Date): DE 4418726 A 19940528; DE 4447576 A 19940528

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 4447576 A1 4 C03C-013/00 Div ex application DE 4418726

Div ex patent DE 4418726

Abstract (Basic): DE 4447576 A

A novel biodegradable glass fibre compsn. contains (by wt.) 45-57 % SiO2, 0-5 % Al2O3, 10-16 % CaO + MgO, 15-23 % Na2O + K2O, 10-18 % B2O3 and 0-4 % P2O5. Pref the compsn. contains: (a) 47-57 % SiO2, 0.5-4 % Al2O3, 12-15 % CaO + MgO, 16-20 % Na2O + K2O, 10-16 % B2O3 and 0-2% P2O5; or (b) 52-57 % SiO2, 0-1.5 % Al2O3, 11-12.5 % CaO + MgO, 16-18.5% Na2O + K2O, 10-14 % B2O3 and 0-1 % P2O5.

USE - Esp. as fine dia. glass fibres e.g. for insulation purposes. ADVANTAGE - The compsn. can be processed by centrifugal spinning to produce fibres with good moisture resistance and biodegradability.

Dwq.0/0

Title Terms: ALKALI; BORON; OXIDE; RICH; GLASS; FIBRE; COMPOSITION; BIO;

DEGRADE; MOIST; RESISTANCE; PROCESS

Derwent Class: L01

International Patent Class (Main): C03C-013/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): L01-A06C

Derwent Registry Numbers: 0104-U; 1151-U; 1689-U; 1706-U; 1714-U; 1895-U;

1947-U

Derwent WPI (Dialog® File 351): (c) 2002 Thomson Derwent. All rights reserved.

© 2002 The Dialog Corporation



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND

[®] Offenlegungsschrift[®] DE 44 47 576 A 1

⑤ Int. Cl.*: C 03 C 13/00



DEUTSCHES PATENTAMT

(21) Aktenzeichen:

P 44 47 576.4

2 Anmeldetag:

28. 5. 94

43 Offenlegungstag:

9. 5.96

THE BRITISH LIBRARY

23 MAY 1996 SCIENCE REFERENCE AND INFORMATION SERVICE

(1) Anmelder:

Grünzweig + Hartmann AG, 87059 Ludwigshafen. DE

(4) Vertreter:

Kador, U., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80469 München (2) Teil aus:

P 44 18 728.2

(72) Erfinder:

De Meringo, Alain, Paris, FR; Battigelli, Jean, Rantigny, FR; Furtak, Hans, Dr., 87346 Speyer, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- (54) Glasfaserzusammensetzungen
- Biologisch abbaubare Glasfaserzusammensetzung, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

 sio_2

45 bis weniger als 57

A1203

0 bis 5

CaO + MgO

10 bis 16

 $Na_{2}O + K_{2}O$

15 bis 23

B₂O₃

10 bis 18

P205

0 bis 4.

Die Erfindung bezieht sich auf eine Glassaserzusammensetzung, di biologisch abbaubar ist.

Es sind im Stande der Technik einige Glasfaserzusammensetzungen beschrieben, von denen angegeben wird, daß sie biologisch abbaubar sind.

Die biologische Abbaubarkeit von Glasfaserzusammensetzungen ist insofern von großer Bedeutung, weil verschiedene Untersuchungen darauf hinweisen, daß einige Glasfasern mit sehr kleinen Durchmessern im Bereich von kleiner 3 µm kanzerogen sein können, biologisch abbaubare Glasfasern solcher Dimensionen aber keine Kanzerogenität zeigen.

Neben der biologischen Abbaubarkeit sind jedoch 15 auch die mechanischen und thermischen Eigenschaften der Glasfasern bzw. der daraus hergestellten Produkte, die Beständigkeit der Glasfasern sowie die Verarbeitbarkeit der Glasfaserzusammensetzung von ausschlaggebender Bedeutung. Glasfasern werden beispielsweise 20 in großem Umfang zu Dämmzwecken eingesetzt. Für diese Zwecke ist eine ausreichende Feuchtigkeitsbeständigkeit erforderlich.

Ferner muß die Glasfaserzusammensetzung eine Verarbeitbarkeit nach bekannten Verfahren zur Herstel- 25 lung von Glasfasern mit kleinem Durchmesser, wie beispielsweise der Zentrifugaltechnik, insbesondere der Innerzentrifugaltechnik, ermöglichen (diese Technik ist beispielsweise in der US-PS 4 203 745 beschrieben).

Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung einer neuen 30 Glasfaserzusammensetzung, die sich durch biologische Abbaubarkeit auszeichnet, eine gute Stabilität bzw. Resistenz gegen Feuchtigkeit aufweist und sich gut verarbeiten läßt.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß diese Aufgabe durch eine Glasfaserzusammensetzung gelöst werden kann, die erhebliche Mengen an Alkalioxiden und Boroxid umfaßt, sowie gegebenenfalls Aluminiumoxid enthält.

Es hat sich gezeigt, daß eine solche Glasfaserzusammensetzung die Kombination der notwendigen Eigenschaften, nämlich biologische Abbaubarkeit, Resistenz
gegen Feuchtigkeit sowie gute Verarbeitbarkeit erfüllt.

Gegenstand der Erfindung ist eine Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist, die gekennzeichnet ist durch folgende Bestandteile in Gewichtsprzent:

SiO ₂	45 bis weniger als 57
Al ₂ O ₃	0 bis 5
CaO + MgO	10 bis 16
$Na_2O + K_2O$	15 bis 23
B ₂ O ₃	10 bis 18
P ₂ O ₅	0 bis 4

Die erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen sind mit der Zentrifugaltechnik verarbeitbar. Die erhaltenen Fasern haben gute Beständigkeit gegen Feuchtigkeit. Überraschenderweise zeigen die Glasfaserzusammensetzungen biologische Abbaubarkeit.

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen folgende Bestandteile in Gewichtsprozent auf: 2

SiO₂	47 bis weniger als 57
Al ₂ O ₃	0.5 bis 4
CaO + MgO	12 bis 15
$Na_2O + K_2O$	16 bis 20
B ₂ O ₃	10 bis 16
P ₂ O ₅	0 bis 2

Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungs-10 form weisen die erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen folgende Bestandteile in Gewichtsprozent auf:

SiO₂	52 bis weniger als 57	
Al ₂ O ₃	0 bis 1,5	
CaO + MgO	11 bis 12,5	
$Na_2O + K_2O$	16 bis 18,5	
B_2O_3	10 bis 14	
P ₂ O ₅	0 bis 1	

Vorzugsweise weisen die erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen weniger als 56,5 Gewichtsprozent Siliciumdioxid auf.

Durch den Zusatz an Aluminiumoxid kann eine Verbesserung der Feuchtigkeitsbeständigkeit erreicht werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen erhalten daher vorzugsweise mindestens 0,1 und insbesondere mindestens 0,5 Gewichtsprozent Aluminiumoxid.

こののではなる地震性での事業 ここれが過ぎのとかななのが、大き

Die biologische Abbaubarkeit kann durch den Zusatz von Phosphorpentoxid gesteigert werden. Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen enthalten daher vorzugsweise mindestens 0,1 Gewichtsprozent P₂O₅.

Die Feuchtigkeitsbeständigkeit der erfindungsgemäßen Glasfaserzusammensetzungen wurde mittels einer Standardmethode, die als "DGG-Methode" bekannt ist, ermittelt. Bei der DGG-Methode werden 10 g feingemahlenes Glas mit einer Korngröße zwischen etwa 360 und 400 µm in 100 ml Wasser beim Siedepunkt 5 Stunden gehalten. Nach schneller Abkühlung des Materials wird die Lösung filtriert und ein bestimmtes Volumen des Filtrats zum Trockenen eingedampft. Das Gewicht des so erhaltenen trockenen Materials erlaubt es, die Menge an im Wasser gelöstem Glas zu berechnen. Die Menge ist in Milligramm per Gramm des untersuchten Glases angegeben.

Die biologische Abbaubarkeit der erfindungsgemäBen Glaszusammensetzungen wurde untersucht, indem
1 g des Glaspulvers, wie bei der DGG-Methode beschrieben, in eine physiologische Lösung der nachstehenden Zusammensetzung mit einem pH-Wert von 7,4
eingebracht wurde:

	NaCl	6,78
	NHLCI	0,535
55	NaHCO ₃	2,268
	NaH ₂ PO ₄ H ₂ O	0,166
	(Na ₃ citrat) 2H ₂ O	0,059
	Glycin	0,450
ю	H ₂ SO ₄	0,049
	CaCl ₂	0,022

Es wurden dynamische Versuchsbedingungen gewählt, wie sie bei Scholze und Conradt beschrieben sind.

Die Fließgeschwindigkeit betrug 300 mi/Tag. Die Versuchsdauer betrug 14 Tage. Die Ergebnisse sind als Prozent SiO₂ in der Lösung × 100 nach 14 Tagen angegeben.

10

35

50

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher beschrieben.

Beispiel 1

Es wurde ein Glas folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erschmolzen:

SiO ₂	56,0	
Al ₂ O ₃	- 1,0	
CaO	9,0	•
MgO	4,0	
Na ₂ O +	18,0	
K₂O	1,0	
B ₂ O ₃	10,5	
diverse	0,5	

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Methode wurde ein Wert von 40 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 550.

Beispiel 2

Es wurde ein Glas folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erschmolzen:

SiO ₂	55,0	
Al ₂ O ₃	1,0	
CaO	· 9,0.	
MgO	4,0	
Na ₂ O	18,0	
K ₂ O	1,0	
B_2O_3	10,5	•
P ₂ O ₅	1,0	
diverse	0,5	

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Methode wurde ein Wert von 40 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 600.

Beispiel 3

SiO ₂	56,5	
Al ₂ O ₃	. 0,5	
CaO	8,0	
MgO	3,5	
Na ₂ O	17,8	
K ₂ O	0,2	
	12,0	
B ₂ O ₃		
P ₂ O ₅	1,0	
diverse	0,5	

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Methode wurde ein Wert von 50 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 600.

Beispiel 4

SiO ₂		49,5
Al ₂ O ₃		3,0
CaO		9,0
MgO		4,0
NazO		17,5
K ₂ O	C	0,5
B ₂ O ₃		16,0
diverse		0,5

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Methode wurde ein Wert von 30 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 550.

Beispiel 5

Es wurde ein Glas folgender Zusammensetzung in Gewichtsprozent erschmolzen:

5	SiO ₂		48,5
	Al ₂ O ₃		3,0
	CaO		9,0
	MgO	•	4,0
	Na ₂ O		17,5
10	K ₂ O	•	0,5
	B ₂ O ₃		16,0
	P ₂ O ₅	-	1,0
•	diverse		0,5

Diese Glaszusammensetzungen konnten mit der Zentrifugaltechnik verarbeitet werden.

Mittels der vorstehend beschriebenen DGG-Methode wurde ein Wert von 30 mg/g ermittelt.

Die vorstehend beschriebene Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit ergab einen Wert von 600.

Patentansprüche

1. Glasfaserzusammensetzung, die biologisch abbaubar ist, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO ₂	45 bis weniger als 57
Al ₂ O ₃	0 bis 5
CaO + MgO	10 bis 16
Na ₂ O + K ₂ O	15 bis 23
B ₂ O ₃	10 bis 18
P ₂ O ₅	0 bis 4

2. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1. gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Gewichtsprozent:

SiO ₂	47 bis weniger als 57
Al ₂ O ₃	0,5 bis 4
CaO + MgO	12 bis 15
Na ₂ O + K ₂ O	16 bis 20
B ₂ O ₃	10 bis 16
P ₂ O ₅	0 bis 2

3. Glasfaserzusammensetzung nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch folgende Bestandteile in Ge-

wichtsprozent:

52 bis weniger als 57 SiO₂ 0 bis 1,5 Al₂O₃ CaO + MgO 11 bis 12.5 Na₂O + K₂O 16 bis 18,5 B_2O_3 10 bis 14

0 bis 1 P2O5

4. Glasfaserzusammensetzung nach einem der An- 10 sprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Siliciumdioxid weniger als 56,5 Gewichtsprozent beträgt.

5. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der 15 Gehalt an Aluminiumoxid mindestens 0,1 Gewichtsprozent beträgt.

6. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Aluminiumgehalt mindestens 0,5 Gewichtsprozent 20

7. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Phosphoroxid mindestens 0,1 Gewichtsprozent beträgt.

8. Glasfaserzusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Gehalt an Boroxid mehr als 12 Gewichtsprozent beträgt

30

35

40

45

50

55

60